## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-015902

(43) Date of publication of application: 17.01.1997

(51)Int.CI.

G03G 9/087

(21)Application number: 07-182213

(22)Date of filing:

27.06.1995

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(72)Inventor: MATSUMURA YASUO

**SATO SHUJI** 

**NAKAGAWA ERIKO** 

# (54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the control of particle size distribution and to ensure satisfactory developing performance and transferability by mixing a bonding resin with a colorant in a solvent immiscible with water and dispersing the resultant compsn. in an aq. medium in the presence of a specified hydrophilic inorg, dispersant. CONSTITUTION: A bonding resin is mixed with a colorant in a solvent immiscible with water, the resultant compsn. is dispersed in an aq. medium in the presence of a hydrophilic inorg. dispersant having 10-50m2/g BET specific surface area coated with a polymer having carboxyl groups and the solvent is removed from the resultant suspension by heating and/or under reduced pressure. Silica, alumina, titania, calcium carbonate, magnesium carbonate, tricalcium phosphate, clay, diatomaceous earth or bentonite may be used as the inorg. dispersant. The polymer having carboxyl groups is typically acrylic acid resin, methacrylic acid resin, fumaric acid resin or maleic acid resin.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

11.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] [Date of registration] 3344169

30.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

噩 4 (19) 日本国格許庁 (JP)

€ 퐳 4 盐 华

(11)特許出顧公開番号

特開平9-15902

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

技術表示箇所

381

80/6

G03G

F

庁内整理番号

9/087

G03G

(51) Int CL.

Ħ (争 **韓査部次 未該次 館水垣の数4 FD** 

(21)出版番号	特 <b>阿</b> 平7-182213	(1) 出國人	(71) 出國人 000005496	
			富士ゼロックス株式会社	
(22) (4.00日	平成7年(1995)6月27日		東京都港区赤坂二丁目17番22号	
		(72) 発明者	松村 保護	
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ	第十七日
			ックス株式会社内	
		(72) 発明者	佐藤 修二	
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ	自士だり
			ックス株式会社内	
		(72)発明者	中川红利子	
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ	富士やロ
			ックス株式会社内	
		(74)代理人 弁理士	<b>弁理士 強部 剛 (外1名)</b>	

# (54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

# (57) [要約]

されたトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高 画質の複写像を安定して形成することが可能な静電荷像 [目的] 良好な現像性、転写性、定着性、クリーニン 安定した帯観性を示し、さらにクリーニングにより回収 グ性と、キャリアおよび膨光体の汚染の低減を実現し、 現像用トナーおよびその製造方法を提供する。

されたBET比妥面積10ないし $50\,\mathrm{m}^2$  /gの親水性 無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、お [構成] 静電荷像現像用トナーの製造方法は、着色樹 得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆 よび得られた懸濁液から加熱および/または減圧により 脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、 容剤を除去する工程を含む。

「特許請求の範囲」

【請求項1】 結婚樹脂と着色剤とを水と混和しない格 **卵中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基** を有する<u>組合体で被覆されたBET比</u>要面積10ないし 50m²/8の観水性無機分散剤の存在下で水系媒体中 に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱およ び/または減圧により溶剤を除去する工程を有すること を特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

**削中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基** を有する重合体で被覆されたBET比要面積10ないし 「酵水項2】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない容 50m²/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中 る工程、および得られた懸濁液から加熱および/または 域圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とす に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈す る静電荷像現像用トナーの製造方法。

50m² / gの親水性無機分散剤および粘度鰯整剤の存 することによって製造された粒子よりなることを特徴と 【請求項3】 結婚樹脂と着色剤とを水と混和しない溶 **乳中で混合する工程、得られた組成物をカルボキンル基** を有する重合体で被覆されたBET比要面積10ないし 在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を 水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加 【謝水項4】 紡着樹脂と着色剤とを水と覘和しない容 る重合体で被覆されたBET比較面積10ないし50m 2 / gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散 させ、次いで加熱および/または域圧により裕剤を除去 **熟および/または域圧により溶剤を除去する工程を有す** 剤中で混合し、得られた組成物をカルボキシル甚を有す ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。 する静電荷像現像用トナー。

につながる。

[発明の詳細な説明]

0001

[産業上の利用分野] 本発明は、電子写真法または静電 記録法等により形成される静電潜像を現像するための静 電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

[0002]

[従来の技術] 電子写真法等、静電荷像を経て画像情報

る。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光 るための無機、有機の微粒子が添加されトナー粒子要面 し、トナー像の転写、定着工程を経て可視化される。こ 二成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独 は、通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックス こで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる 等の艦型剤と共に溶験混練し、発却後、微粉砕し、さら に分級する混練粉砕法が使用されている。これ等のトナ **一には、必要に応じた消勢在やクリーニング在を改掛す** を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されてい で用いる一成分現像剤とがあるが、そのトナーの製造 **体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で現像** 

特関平9-15902

8

機中における機械力などにより、さらに粉砕されて微粉 とがしばしば生じる。これらの影響により二成分現像剤 分布の拡大によりトナーの飛散が生じたり、トナー形状 なったりする。また、ワックス等の離型剤を内添してト された、やや粉砕しにくい樹脂とポリエチレンワックス 出が多くみられる。これらは定着時の離型性や感光体上 びトナーの要面構造は不定形であり、使用材料の粉砕性 や粉砕工程の条件により微妙に変化するものの、意図的 た、特に粉砕性の高い材料を用いたトナーの場合、現像 の発生を招いたり、トナー形状の変化を招いたりするこ においては、微粉がキャリア表面に固着して現像剤の帯 電劣化が加速されたり、一成分現像剤においては、粒度 は、安面に離型剤が算出して現像に際して猫々の影響を 与えることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与 との組み合わせでは、トナー装面に、ポリエチレンの鷗 から未転写トナーを除去するクリーニング性の点では有 **利であるものの、要面のポリエチレンワックスが機械力** びキャリアの按面汚染を生じやすくなり、信頼性の低下 【0003】通常の混練粉砕缶では、トナーの形状およ の変化による現像性の低下により画質の劣化が生じ易く により容易に移行するために、現像ロール、感光体およ ナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによって なトナー形状および要面構造の制御は困難である。ま 2 8

性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングに と、さらに画質の低下を生じやすい。これらを訪ぐため め、耐久性が高まる。また、通常、現像や転写工程にお や、熟園処理などの乾式処理方法が一般的である。しか しながら、前者は単位重量当りの処理時間が多くかかり すぎたり、熱可塑性樹脂の種類によっては、十分に球形 化が進まないなどの問題があり、また、後者は、処理時 [0004]また、トナー形状が不定形であることによ **使用中に機械力によりトナー要面の微粒子がトナー凹部** に、さらに流動性助剤を増加すると、感光体上への黒点 と、機械力による形状変化が生じ難くなり、また、流動 性助剤のトナー要面凹部への移動の影響も少なくなるた ける粒径踏択性が緩和されるために、現像剤の維持性が 高まり、特に感光体上の転写残留トナーを現像機に戻し て再使用するトナーリサイクル現像では、現像剤の耐久 突起部を丸めるように変形させても類似の効果が得られ ることが多い。トナーの球形化または変形化処理の例と の発生や助剤粒子の飛散を生じるという問題が生じる。 性に改善効果が高い。また、完全に球形化しなくても、 に移動して、経時的に流動性が低下し、現像性、転写 より回収されたトナーを再び現像機に戻して使用する 的砕法により得られるトナーの安面を滑らかにしたり、 り、消費性財産の旅店によっても消費性が十分でなく、 しては、ハイブリダイザー等による機械力によるもの [0005] 一方、陆楝粉砕したトナーを球形化する ය 30 \$

に通常300℃以上の高温が必要であり、樹脂の分解や 処理効率を高めようとすると、トナー粒子間の合一が造 み、粒径分布が大巾に大粒径側に移動する等の問題があ 数化が生じるために脊髄性に異常が生じやすく、また、

成分を揮発性溶剤に含ませ、分散安定剤を含む水と混合 して乳化させて球状トナーを得る方法(特開昭63-2 職水溶性無機化合物粉末を分散安定剤として使用して分 散させた後、懸濁重合する方法(特開平4-19515 3 号公報) など種々の方法が提案されている。しかしな がら、これらの方法は、形状の制御性や粒度分布の制御 5664号公報)、着色剤を含む単量体組成物を水中に 【0006】球状トナーを得る他の方法として、トナー 性の点で問題があり、未だ十分なものではない。 [0000]

2

て用いた場合、トナー形状と表面組成構造の制御により によるトナーの上配の欠点、およびトナー球形化による 上記の問題点を解消することを目的としてなされたもの である。すなわち、本発明の目的は、二成分現像剤とし [発明が解決しようとする課題] 本発明は、混練粉砕法 良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キ ャリアおよび感光体の汚染の低威を実現し、安定した帯 **電性を示し、また、一成分現像剤として用いた場合、ト** び啓光体の汚染を防止し、良好な現像性、転写性、定着 さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像 機に戻して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定 ナー形状と按面組成構造の制御により、現像ロールおよ して形成することが可能な静電荷像現像用トナー、およ 性、クリーニング性により安定した画像維持性を実現 びその製造方法を提供することにある。 [0008]

像用トナーの製造方法の第2のものは、結着樹脂と着色 組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたB 水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物 【課題を解決するための手段】本発明の静電荷像現像用 を水と鹿和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成 物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET 比安面積10ないし $50\,\mathrm{m}^2$  / $\mathrm{g}$ の親水性無機分散剤の 存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた 懸濁液から加熱および/または域圧により溶剤を除去す る工程を有することを特徴とする。本発明の静電荷像現 剤とを水と既和しない溶剤中で混合する工程、得られた 剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸 **敵液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液** から加熱および/または域圧により答剤を除去する工程 を有することを特徴とする。本発明の静電荷像現像用ト ナーの製造方法の第3のものは、結着樹脂と着色剤とを トナーの製造方法の第1のものは、結婚樹脂と着色剤と

要面徴10ないし $50\,\mathrm{m}^2$  /8の親水性無機分散剤およ得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得ら れた懸濁液から加敷および/または域圧により溶剤を除 び粘度調整剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、 去する工程を有することを特徴とする。

面積 10ないし $50\,\mathrm{m}^2$  / g の親水性無機分散剤の存在 下で水系媒体中に分散させ、得られた懸濁液から加敷お 【0009】本発明においては、結替樹脂と着色剤とを 水と砥和しない裕剤中で配合した後、得られた組成物を カルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比殻 よび/または咸圧により溶剤を除去するので、得られた トナーは球形のものとなる。

的に抑制するためには、結婚樹脂と着色剤とを水と混和 り容剤を除去するのが効果的である。また、上記親水性 に対して親和性の高い粘度調整剤を添加すると、分散時 の剪断応力が有効に働き、高い容質濃度においても粒径 および粒径分布を制御できると共に、分散後の合一を防 とが必要である。何故ならば、例えば、特開昭52-9 435号公報に関示されているようなアルコールを始め とする水混和性有機溶剤を用いて混合すると、疎水性シ るものの、加熱により軟化したトナー粒子の合一が生じ るため、媒体中のトナー濃度をかなり低下させなければ 【0010】この場合、溶剤蒸散時の粒子の合一を効果 しない溶剤中で混合し、上記親水性無機分散剤の存在下 で水系媒体中に分散させた後、得られた懸濁液をさらに 水系媒体で希釈し、その後加熱および/または域圧によ 無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる際に、水 ぐことができる。また、分散処理により得られた懸濁液 を水系媒体で希釈する場合には、粘度調整剤等のトナー 【0011】以下、本発明について詳細に説明する。本 発明では、まず最初の工程において、結婚樹脂と着色剤 とを混合するが、混合は水と混和しない溶剤中で行うこ リカを併用した場合等においてはその分散等に有利であ に及ぼす影響を最小限に制御できるのでより好ましい。 トナー磁集を防ぐことができないからである。 ಜ

は、常温で水に対する溶解度が30%以下のものを意味 テル毎のエーテル系答剤、ジクロルメタン、クロロホル チル、酢酸メチル、酢酸nープロピル毎のエステル系絡 剤、トルコン、キシレン毎の炭化水繋系溶剤、メチルエ し、具体的には、ジエチルエーテル、インプロピルエー ム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水業系溶剤、酢酸エ 剤、またはそれ等を混合したもの等をあげることができ 【0012】本発明において、水と混和しない溶剤と チルケトン、メチルインプチルケトン簪のケトン米裕

リル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸nープロ 【0013】本発明において結婚樹脂としては、公知の ものならば何如なるものでも使用することができる。具 体的には、熱可塑性樹脂、例えば、スチレン、パラクロ ロスチレン、αーメチルスチレン等のスチレン類、アク

8

をカルボキンル基を有する重合体で被覆されたBET比

ン、ブタジエン等のオレフィン類等の単量体を用いた重 合体または共宜合体、またはこれらの混合物等があげら れ、さらにはエポキン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウ テル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不 **ルメチルケトン、ピニルエチルケトン、ピニルインプロ ふリテケトン箏のアニケケトン粒、エチワン、プロピフ** レタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエ **ーアル被脂体の非パール米縮合粧脂、いれの縮合粧脂に 竹記ピニル系樹脂を混合したもの、これら重合体の存在 ドでピニル系単曲体を重合することによって得られるグ** ごル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキ シル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタ クリル酸nープロピル、メタクリル酸ラウリル、メタク リル酸2-エチルヘキシル等の不飽和結合を有するエス **パニガインプサルエーテル箏のピニルエーテル類、ピニ 歯和結合を有するニトリル類、ピニルメチルエーテル、** ラフト重合体等を使用することができる。

フンイHロー、キノリンイHロー、パートギントギフン ジGRT、ピラゾロンオレンジ、ベルカンオレンジ、ウ 【0014】着色剤としては、カーボンブラック、クロ ムイエロー、くンザイエロー、スンジジンイエロー、メ オイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ロ オッチャングレッド、ペーセネントレッド、 ブリリアン トカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュポン アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコイルブ し、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキ ーダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、 ルー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブル サレート箏をあげることができる。

【0015】本発明においては、上配結着樹脂には、必 要に応じて、磁性体、帯電制御剤、離型剤等を内添剤と して含有させることができる。磁性体としては、フェラ イト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マ ンガン等の金属またはそれ等の合金、またはそれ等金属 を含む化合物をあげることができる。帯電制御剤として アルミニウム、鉄、クロム等の錯体からなる染料、トリ フェニルメタン采顱料等、公知のものをあげることがで は、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、

[0016]また、離型剤としては、ポリエチレン、ポ ス、およびそれ等の変性物が使用できる。これら離型剤 リブロピレン、ポリブテン毎の低分子歯ポリオレクィン ミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリ ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホ ス、モンタンワックス、オブケライト、セレシン、パラ 類、加熱により軟化するシリコーン抽脂、オワイン酸ア フィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィ ン酸アミド等の脂肪酸アミド類、カルナウパワックス、 く袖等の植物系ワックス、ミツロウ等の動物系ワック ッシャートロプシュワックス等の鉱物・石油※ワック

**特関平9-15902** 

3

の場合は、牧面への路出量が減少する傾向にあるが、本 or the Society of Electrophotography of Japan , p3 ンデリラワックスのような極性の大きなロウエステルを スやパラフィンワックスのように極性の小さいワックス の露出量が小さくなる。なお、トナー装面における雑型 剤量の増減は、定性的には走査型電子顕微鏡で観察でき 3(1989) に提案されているようなX**線電子分光**方法 (X 含有するワックスの場合は、トナー粒子被面におけるワ 発明においては、トナー粒子安面におけるこれら橇型剤 るほか、The Annual Conference of Japan Hard Copy f を使用する場合、一般には、カルナウパワックスやキャ ックスの韓出曲が大きく、反対に、ポリエチレンワック PS)により定量的に確認することができる。 2

必要である。BET比按面積が10m<sup>2</sup> /gよりも小さ また、50m~/gよりも大きい場合には、造粒粒子の る重合体で被覆された親水性無機分散剤の存在下で水系 **媒体中に分散させる。水系媒体としては水が用いられる** ノール毎のアルコールやアセトンのようなケトン類があ 比表面徴が10ないし $50\,\mathrm{m}^2$  /  $\mathrm{g}$ の範囲にあることが も、懸濁造粒粒子中に残留するため、帯電性、定着性が 例えば、ボールミル等の混合機により混合した後、得ら れた組成物は次の工程において、カルボキシル甚を有す い。このような混和性溶剤としては、メタノール、エタ い場合には、親水性無機分散剤の1次粒子が大きくなり が、水と混和する溶剤またはさらに分散剤を加えてもよ げられる。その際使用する親水性無機分散剤は、BET **铕着樹脂中に親水性無機分散剤が容易に埋没し、酸、7** [0017] 上記の成分を水と砥和しない溶剤に加え、 り、トナーの粒度分布が嬉しく広くなったりしやすい。 過ぎて分散安定化効果が小さくなり、類塊が発生した ルカリ等で親水性無機分散剤を溶解除去する操作の後 ន 8

カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムが [0018] 本発明において使用する親水性無機分散剤 としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウ ケイソウ土、ベントナイト等が使用できるが、特に炭酸 4、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレイ、 **斯くなりやすい。** 

[0019] 本発明においては、これらの親水性無機分 散剤は、その粒子の装面がカルボキシル基を有する重合 体で被覆されていることが必要である。それにより水中 で親水性無機分散剤が1次粒子になり易くなり、親水性 無機分散剤の影濁粒子要面への分散が均一化するため に、結果的にトナーの粒度分布を狭くすることができ 好ましい。

\$

VPO荘毎による数平均分子曲で1000~20000 0程度のものが使用できる。極端に分子量が高いと、懸 た、分子曲が低すぎると分散性に対する音与が少なくな 【0020】カルボキシル基を有する重合体としては、 獨粒子麥面への付着性が強すぎて、粒子中に埋役し、

を有する重合体で被覆する方法としては、これら重合体 記親水性無機分散剤の粒子装面をこれらカルボキシル基 る。本発明において使用されるカルボキシル基を有する **ケ餃呆樹脂、フレール酸米樹脂、レフイン酸米樹脂等が** 代表的なものとしてあげられ、これらを構成するモノマ **ーであるアクリル酸、メタクリル酸、ファール酸、マレ** イン酸毎の単独国合体のみならず、それらを他のピニル モノマーと共宜合させた共宜合体を使用することもでき る。また、カルボキシル基は、ナトリウム塩、カリウム 塩、マグネシウム塩等の塩構造になっていてもよい。上 を水に溶解し、親水性無機分散剤を添加して、混合、乾 カルポキシル基を有する重合体の被覆量は、0.01重 に、乾燥状態で混合する方法等を用いることができる。 燥、粉砕する方法、または親水性無機分散剤の解砕時 **盘%~5.0 重量%、好ましくは、0.03 重量%~** 

は、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリ さらに粘度調整剤を添加してもよい。 粘度調整剤として コール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコ 一小箏をあげることができ、それらは、一般に2~40 重量%までの範囲で添加するのが好ましい。また、分散 安定性を高めるために、界面活性剤を併用することも可 能である。界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、ス **ルホン酸塩米、リン酸エステル茶等のアニオン界面活性** 剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界 **ークHチフンドキサイド杆怙爸妹、毎角アクローク米俸** 面秸性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノ [0021] 本発明においては、上記の水系媒体中に、 の非イオン界面活性剤等が使用できる。

は、もらかじむ水米媒類中に液加しておいてもよいが、\* 覆された親水性無機分散剤を水性媒体中に、0.05重 [0022] 本発明において、分散処理は、上記表面嵌 3. 0 重量%の範囲の濃度になるように含有させ、撹拌 **量%~5. 0 重量%、より好ましくは、0. 2 重量%~** することによって行えばよい。親水性無機分散剤の添加

ポリエチレンワックス微粉末(分子曲8000) カーボンプラック(BPL、キャボット社製) (商品名:800P、三井石油化学社製) スチレンーnープチルメタクリレート樹脂 (共重合比80:20、三洋化成社製)

レイン酸共重合体(数平均分子量4000)1%で被覆 上記成分をポールミルによって 10時間限合して分散さ **せた。得られた分散液を、ポリエチレングリコール(#** 1000、和光純環社製) 20%およびアクリル酸ーマ したBET比要面積18 ${
m m}^2$  /  ${
m g}$  の放散カルシウム(丸

もよい。撹拌は、例えば、ホモミキサー等の公知の手段 \*粒径分布を制御するために分散処理の間に逐次添加して によって行うことができ、それによって上配組成物が微 粒子状に懸濁した懸濁液が得られる。 [0023] 上記のようにして得られた懸濁液は、所望 に応じて水茶媒体によって希釈する。 水光媒体としては 純水が好ましい。希釈は、希釈後のトナー濃度が2~4 0 重量%の範囲になるように行うのが望ましい。それに よりトナー粒子の合一を効果的に防止することができ [0024] 次いで、得られた懸濁液を、最終の工程に 加熱は緩やかな状態で、一般に50℃~90℃の温度で 1~6時間保持することによって行うのが好ましい。ま でが好ましい。容剤が蒸散により除去された後、懸濁液 を吊却し、蔵過し、木洗し、必要に応じて、解砕・簡分 することにより、所望のトナーを得ることができる。な お、親水性無機分散剤として、例えば、炭酸カルシウム 懸濁液に塩酸あるいは水酸化ナトリウム等を添加して形 成されたトナー粒子要面に付着している親水性無機分散 た、咸圧は、6.1×10<sup>4</sup>Pa (460mmHg) ま おいて、加熱および/または域圧して溶剤を除去する。 あるいはリン酸三カルシウム等が使用された場合には、 剤を溶解させるのが好ましい。

3. 0 重量%の範囲である。

子径が制御された球形の形状を有するものであるが、特 に体積平均粒子径が3~9 mmの範囲に制御されたもの [0025] 本発明においては、得られるトナーは、

が好ましい。

[0026]

るが、本発明は、これら実施例に何等限定されるもので 部」を意味する。また、粒子径およびその分布の測定に 闖しては、コールターカウンターTA2型(コールター [実施例] 以下、実施例により本発明を具体的に説明す はない。以下の、説明において「街」はすべて「重量 社製) を用いて行った。

8 5 g

(Mn = 9000), Mw = 120000,  $T_8 = 62$ C)

108 28

300g

顔料用萬分子分散剤 (商品名:ソルスパース、1C1 社製)

5

යි 尾カルシウム社製)0.3%を含む水溶液1500gに 酢酸エチル

**ーワンモーターにて撹拌しながら6時間保持した。それ** 得られた懸濁液における粒子は、5μm以下の数百分率 投入し、ホモミキサーによって3分間分散処理した。そ の後、ウォーターバス中において10℃に保持し、スリ が8. 5%であり、20 m以上の体積百分率が0. 1 により体積平均粒子径1.5μmの粒子を形成させた。

ろ、値かに一部分凹部を有する規則性のない球形を示す %であって、非常に狭い粒径分布を有するものであっ た。またその形状を走査型電子顕微鏡で観察したとこ ものであることが確認された。

実施例1における炭酸カルシウムを、BET比麥面積8

特開平9-15902

2

ø

\* [0028] 北穀倒1

疎水性シリカ (比要面積換算径12nm) 0.6%を添 のトナー破壊微粉を定量したところ、初期の状態と殆ど は99%の転写効率を示した。また、球形トナーについ え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返し た。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm (Vivace500改造機、富士ゼロックス社製) に て繰り返し使用して、連続走行試験を行ったところ、1 5万枚コピーを行った後も画質は良好であり、現像剤中 2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸500gを加 加し、また、平均粒径65μmのフェライトキャリアと 5:95の重量比率で混合して現像剤を得た。この現像 よって既好効略の評価を行ったところ、この以形トナー [0021] その後、ウォーターパス中に水を投入し、 **都でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、** 剤について、ブラシクリーニング機構を設けた複写機 誰がなく変化が認められなかった。

\*20 [0030] 锹陷密2 ポリエステル樹脂(ピスフェノール系樹脂、花王社製)

 $(Mn = 6\ 0\ 0\ 0$ ,  $Mw = 7\ 0\ 0\ 0\ 0$ ,  $T_g = 6\ 4$  $^{\circ}$ C) 顔料用高分子分散剤(商品名:ソルスパース、I C I 社製) カーボンブラック(BP1300、キャボット社製)

酢酸エチル・

8 4(リン酸ナトリウムと塩化カルシウムから抗酸して作 上記組成の成分をボールミルによって 10時間混合して よぎリメタクリル酸(数平均分子曲3000) 1%で被 製) 0. 6%を含む水溶液400gに投入し、ホモミキ 保持し、スリーワンモーターにて撹拌しながら6時間保 分散させた。得られた分散液を、グリセリン20%およ 優したBET比表面権30m<sup>2</sup> /gのリン酸三カルシウ サーによって3分間分散処理した。その後、2000g の純木中に投入し、ウォーターパス中において10℃に **侍した。それにより体積平均粒子径5.2μmのほぼ球** は、4 um以下の数百分率が12. 5%であり、20 u **m以上の体積百分率が0%であって、非常に狭い粒径分** 形の粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子

2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸800gを加 た。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm 疎水性シリカ (比要面積換算径12nm) 0.8%を称 え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返し 加し、また、平均粒径50μmのフェライトキャリアと 【0031】その後、ウォーターパス中に水を投入し、 開でるるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、 布を有するものであった。

り、広い粒径分布を有していた。このトナーを用いて同 **様に連続複写試験を実施したところ、5万枚複写後には** 背景汚れと濃度低下が認められ、現像剤中のトナー微粉 また、BET比扱面積 $18\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$  で要面被覆処理を行 を作製したところ、得られたトナーの体徴平均粒子径は 12. 5μmであり、5μm以下の数百分Φは17. 5 m² /gのものに弦更した以外は、同一の条件でトナー %であり、20 mm以上の体積百分率が5.2%であ 量が38%まで増加していた。 [0029] 比較例2 2

件でトナーを作製したところ、得られたトナーの体積平 均粒子径は14.5μmであり、5μm以下の数百分率 後、43μm網上に残留するものが40%以上あり、収 っていない 炭酸カルシウムを用いて 実施例 1 と同様の条 は13. 5%であり、20 nm以上の体徴百分率が7. 4%であり、広い粒径分布を有していた。また、解砕 率が著しく低下した。

2 0 g

行試験を行ったところ、10万枚コピーを行った後も画 割について、複写機(Nivace 500改造機、富士 また、この故形トナーについて繰り返し使用して連続走 5:95の重盘比率で混合して現像剤を得た。この現像 ゼロックス社製)によって転写効率の評価を行ったとこ ろ、この財形トナーは98.0%の転車効母を示した。 質は良好であった。

[0032] 比較例3

実施例2におけるリン酸三カルシウムを、BET比表面 トナーを作製したところ、得られたトナーの体徴平均粒 子径は4.5ヵmであったが、電子顕微観による断面観 **幕の結果、塩酸添加洗浄後もトナー中にリン酸三カルシ** ウム粒子が残留していることが判明した。このトナーに 疎水性シリカ(比要面積換算径12mm)0.8%を添 加し、また、平均粒径50μmのフェライトキャリアと 同様に混合して現像剤を得た後、実施例3と同様の連続 模写試験を行ったところ、7万枚の複写でやや画像濃度 閏5 5 m² /gのものに変更した以外は、同一の条件で <del>\$</del>

[0033] 寒焰倒3 の低下が認められた。

180g  $(M_n = 4000, M_w = 30000, T_g = 62\%)$ **顔料用萬分子分散剤(商品名:ソルスパース、1C1 社製)** ポリエステル樹脂(ピスフェノール系樹脂、花王社製) カーボンプラック (BP1300、キャボット社製)

10g

のになったが、問題のない範囲であった。 [0034] その後、ウォーターパス中に水を投入し、 2時間で35℃まで冷却した。1規定塩数800gを加 次、さらに吸引濾過による軽水洗浄が理を5回繰り返し た。次いで真空感染強で鏡し、解砕した後、43 u B 離せかるい、トナーを得た。得られたಫ形化トナーに、 離水性シリカ(比較面積数算径12 n m り 。8%を済 加し、また、平均性径50 u mのフェライトキャリアと 5:96面曲 比中で活金して現線剤を得た。50現像 剤について、核写操(ドレックの設備を行ったとこ

2

300g る、この時形トナーは97.3%の鹿草が呼かぶした。 また、この球形トナーについて繰り返し使用して連続走 行貨製を行ったといろ、8万枚コピーを行った後も画質はは好かあった。

の合一化が阻止されると共に、粒径分布の制御が容易に した帯電性を示し、さらにクリーニングにより回収され ルポキシル基を有する重合体で被覆されたBET比要面 で水系媒体中に分散させるから、形成されるトナー粒子 また、トナーに離型剤を内添した場合に、離型剤が懸濁 る。例えば、パラフィンワックスなどの疎水性離型剤を 粒子按面への靍出を殆どなくすことができる。したがっ て、本発明の方法によって得られる静電荷像現像用トナ 一は、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性 と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定 たトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高画質 【発明の効果】本発明においては、結婚樹脂と着色剤と を水と混和しない溶剤中で混合し、得られた組成物をカ 10 積10ないし50m<sup>2</sup> / gの親水性無機分散剤の存在下 使用した場合、分散時粒子内部に取り込まれて最終的に なり、狭い粒径分布の球形トナーを得ることができる。 粒子装面に腐出するのを効果的に制御することができ の複写像を安定して形成することが可能である。 [0035] ន

4. 5%であり、20μm以上の体積百分率が0%であって、実施例2に比べるとやや広い粒径分布を有するも

れた懸濁液における粒子は、4ヵm以下の数百分率が1